

PREVENTION OF VINYL COMPOUND

Patent Number: JP9095465

Publication date: 1997-04-08

Inventor(s): OKAMOTO KENJI; NAKAGAWA TAKASHI; TOMITA KOJI

Applicant(s): IDEMITSU PETROCHEM CO LTD

Requested Patent: JP9095465

Application Number: JP19950254930 19951002

Priority Number(s):

IPC Classification: C07C57/075; B01J31/28; C07C243/06; C07C333/16; C08F2/40

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To effectively prevent a vinyl compound from polymerizing in both a liquid phase and a vapor phase condensed parts by the coexistence of a copper salt with N-nitrosophenylhydroxylamine as polymerization inhibitors in a distillation step when synthesizing a vinyl compound.

SOLUTION: (B) A copper salt preferably a dialkyl dithiocarbamate of the formula [R<1> and R<2> are each a 1-8C alkyl or phenyl; (n) is 1 or 2], e.g. preferably copper dimethyl dithiocarbamate or copper dibutyl dithiocarbamate} is made to coexist together with (A) N-nitrosophenylhydroxylamine or its salt as polymerization inhibitors to prevent (C) a vinyl compound from polymerizing. Furthermore, this method for preventing the polymerization is effective in a distillation step for the component (C). The respective components are at a concentration of preferably 1wt.ppm to 10wt.%, more preferably 5-1000wt.ppm component (A) based on the component (C) and the component (B) at a concentration on the weight basis of preferably 0.001-1000 times, more preferably 0.01-100 times, especially preferably 0.1-10 times based on the component (A).

Data supplied from the esp@cenet database - 12

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-95465

(43) 公開日 平成9年(1997)4月8日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 57/075		2115-4H	C 0 7 C 57/075	
B 0 1 J 31/28			B 0 1 J 31/28	X
C 0 7 C 243/06		9451-4H	C 0 7 C 243/06	
333/16		7106-4H	333/16	
C 0 8 F 2/40	MCU		C 0 8 F 2/40	MCU
審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 5 頁)				

(21) 出願番号 特願平7-254930

(22) 出願日 平成7年(1995)10月2日

(71) 出願人 000183657

出光石油化学株式会社

東京都港区芝五丁目6番1号

(72) 発明者 岡本 賢治

山口県徳山市新宮町1番1号 出光石油化学株式会社内

(72) 発明者 中川 貴史

山口県徳山市新宮町1番1号 出光石油化学株式会社内

(72) 発明者 富田 幸次

山口県徳山市新宮町1番1号 出光石油化学株式会社内

(74) 代理人 弁理士 大谷 保

(54) 【発明の名称】 ビニル化合物の重合防止方法

(57) 【要約】

【課題】 ビニル化合物、特にアクリル酸やメタクリル酸の製造プロセスにおける蒸留工程において、液相部及び気相凝縮部の両方に対し、その重合を効果的に抑制して、長期間の安定な連続運転を可能とするビニル化合物の重合防止方法を提供すること。

【解決手段】 N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンまたはその塩と銅塩を共存させることにより、ビニル化合物の重合を防止する方法、特にアクリル酸又はメタクリル酸の製造プロセスの蒸留工程における該化合物の重合を防止する方法である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンまたはその塩を用いてビニル化合物の重合を防止するに当たり、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンまたはその塩とともに、銅塩を存在させることを特徴とするビニル化合物の重合防止方法。

【請求項2】 ビニル化合物の製造プロセスにおいて、ビニル化合物の重合を防止する請求項1記載の方法。

【請求項3】 ビニル化合物の蒸留工程において、ビニル化合物の重合を防止する請求項2記載の方法。

【請求項4】 銅塩がジブチルジチオカルバミン酸銅である請求項1記載の方法。

【請求項5】 ビニル化合物がアクリル酸又はメタクリル酸である請求項1記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ビニル化合物の重合防止方法に関し、さらに詳しくは、ビニル化合物、特にアクリル酸やメタクリル酸の製造プロセスにおける蒸留工程において、液相部及び気相凝縮部の両方に対し、その重合を効果的に抑制して、長時間にわたって安定な連続運転を可能とするビニル化合物の重合防止方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、スチレン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アクリロニトリルなどのビニル化合物は、光や熱などによって重合しやすい性質を有することが知られている。これらのビニル化合物の製造プロセスにおいては、所望のビニル化合物を分離回収したり、濃縮したり、あるいは精製などのために、種々の蒸留操作が施されている。しかしながら、該ビニル化合物は、前記したように光や熱により重合してポリマー状物質を形成するため、蒸留工程において種々のトラブルを引き起こし、長期間の安定な連続運転を不可能にするなど、好ましくない事態を招来しやすい。したがって、このような蒸留工程での重合トラブルを回避するために、これまで、重合防止剤の存在下に蒸留操作を行う方法がとられている。この重合防止剤としては、例えばジブチルジチオカルバミン酸銅、ハイドロキノン、メトキノン（p-メトキシフェノール）、p-tert-ブチルカテコール、tert-ブチルハイドロキノン、フェノチアジンなどが用いられている。しかしながら、これらの重合防止剤は、液相部に対しては、その重合防止効果を発揮するものの、気相凝縮部に対しては、その効果は小さいか、あるいはほとんど効果が発揮されない。したがって、蒸留塔内で、これらの重合防止剤を含んだ液が十分に届かない部分においては、重合物質の生成を抑制することはできないという問題があった。他方、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンのコバルト、ニッケル又はマンガンの錯体を用いて、アク

リル酸の重合を防止する方法が提案されている（米国特許第4638079号明細書）。しかしながら、この方法においては、アクリル酸の蒸留工程のように、気相部と液相部とが混在する系では、十分に重合防止効果が発揮されないという欠点があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような状況下で、ビニル化合物、特にアクリル酸やメタクリル酸の製造プロセスにおける蒸留工程において、液相部と気相凝縮部の両方に対し、その重合を効果的に抑制して、長時間の安定な連続運転を可能とするビニル化合物の重合防止方法を提供することを目的とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、重合防止剤として、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンまたはその塩と銅塩、特にジブチルジチオカルバミン酸銅とを系内に共存させることにより、その目的を達成しうることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。すなわち、本発明は、（1）N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンまたはその塩を用いてビニル化合物の重合を防止するに当たり、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンまたはその塩とともに、銅塩を存在させることを特徴とするビニル化合物の重合防止方法を提供するものである。また、本発明を実施するための好ましい態様は、（2）ビニル化合物の製造プロセスにおいて、ビニル化合物の重合を防止する上記（1）記載の方法、（3）ビニル化合物の蒸留工程において、ビニル化合物の重合を防止する上記（2）記載の方法、（4）銅塩がジブチルジチオカルバミン酸銅である上記（1）～（3）記載の方法、（5）ビニル化合物がアクリル酸又はメタクリル酸である上記（1）～（4）記載の方法、である。

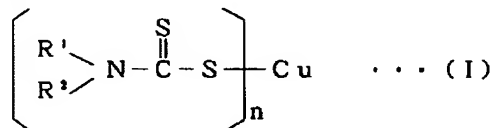
【0005】

【発明を実施するための形態】本発明の方法においては、重合防止剤としてN-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンまたはその塩と銅塩との組合せが用いられる。N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンとしては特に制限はなく、市販のものをを用いることができるが、純度については高純度のものが効果の点から望ましい。また、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンの塩については、各種のものが使用でき、特に制限はないが、入手のしやすさから、特にN-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンのアンモニウム塩が好ましい。一方、銅塩としては特に制限されず、無機塩、有機塩のいずれであってもよく、様々なものをを用いることができる。例えばジアルキルジチオカルバミン酸銅、酢酸銅、ナフテン酸銅、アクリル酸銅、硫酸銅、硝酸銅、塩化銅などが挙げられる。これらの銅塩は一価、二価のいずれのものも用

いることができる。上記銅塩の中では、効果などの点からジアルキルジチオカルバミン酸銅が好ましい。このジアルキルジチオカルバミン酸銅は例えば一般式 (I)

【0006】

【化1】



【0007】で表される構造のものが挙げられる。上記一般式 (I) において、 R^1 及び R^2 は、それぞれ炭素数1～8のアルキル基又はフェニル基である。炭素数1～8のアルキル基は直鎖状、分岐状のいずれであってもよく、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などが挙げられる。 R^1 及び R^2 はたがいに同一であっても異なってもよい。 n は銅の価数を示し、1又は2である。

【0008】上記一般式 (I) で表されるジアルキルジチオカルバミン酸銅としては、例えばジメチルジチオカルバミン酸銅、ジエチルジチオカルバミン酸銅、ジプロピルジチオカルバミン酸銅、ジブチルジチオカルバミン酸銅、ジペンチルジチオカルバミン酸銅、ジヘキシルジチオカルバミン酸銅、ジフェニルジチオカルバミン酸銅、メチルエチルジチオカルバミン酸銅、メチルプロピルジチオカルバミン酸銅、メチルブチルジチオカルバミン酸銅、メチルペンチルジチオカルバミン酸銅、メチルヘキシルジチオカルバミン酸銅、メチルフェニルジチオカルバミン酸銅、エチルプロピルジチオカルバミン酸銅、エチルブチルジチオカルバミン酸銅、エチルペンチルジチオカルバミン酸銅、エチルヘキシルジチオカルバミン酸銅、エチルフェニルジチオカルバミン酸銅、プロピルブチルジチオカルバミン酸銅、プロピルペンチルジチオカルバミン酸銅、プロピルヘキシルジチオカルバミン酸銅、プロピルフェニルジチオカルバミン酸銅、ブチルペンチルジチオカルバミン酸銅、ブチルヘキシルジチオカルバミン酸銅、ブチルフェニルジチオカルバミン酸銅、ペンチルヘキシルジチオカルバミン酸銅、ペンチルフェニルジチオカルバミン酸銅、ヘキシルフェニルジチオカルバミン酸銅などが挙げられる。これらのジアルキルジチオカルバミン酸銅は、一価の銅塩であってもよく、二価の銅塩であってもよい。これらの中で、効果及び入手しやすいなどの点からジメチルジチオカルバミン酸銅、ジエチルジチオカルバミン酸銅及びジブチルジチオカルバミン酸銅が好ましく、特にジブチルジチオカルバミン酸銅が好適である。

【0009】本発明においては、上記銅塩としては市販のものをを用いることができるが、純度については高純度のものが効果の点から望ましい。また、この銅塩は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明の方法が適用できるビニル化合物としては、例えばスチレン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アクリロニトリルなどが挙げられるが、これらの中で、特にアクリル酸及びメタクリル酸が好適である。

【0010】本発明においては、重合を防止しようとするビニル化合物が存在する系内に前記N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンまたはその塩と銅塩とを共存させることにより、該ビニル化合物の重合を防止する。

「N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンまたはその塩と銅塩とを共存させる」とは、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンまたはその塩と銅塩がそれぞれの化学構造を保持したままに共存することのみに限定されるものではなく、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンまたはその塩及び/又は銅塩の一部若しくは全部が分解又は電離した状態、あるいはN-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンまたはその塩の銅錯体を形成している状態をも包含するものである。すなわち、重合を防止しようとするビニル化合物が存在する系内に、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンまたはその塩と銅塩とを供給することに他ならない。

【0011】これらの成分を系内へ供給する方法については特に制限はなく、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンまたはその塩と銅塩とを個別に添加してもよいし、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンまたはその塩と銅塩とを混合したものを系内へ供給してもよい。なお、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンまたはその塩と銅塩とを個別に添加する場合には、銅塩を添加した後に、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンまたはその塩を添加した方が、重合防止効果が高くなることがあり、有利である。本発明においては、共存させる各成分の濃度は、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンまたはその塩については、ビニル化合物に対して、1重量ppm～10重量%の範囲が好ましい。この濃度が1重量ppm未満では重合防止効果が十分に発揮されない。また、10重量%を超えるとその量の割には効果の向上がみられず、むしろ経済的に不利となる。重合防止効果及び経済性などの面から、より好ましい濃度は、ビニル化合物に対して、5～1000重量ppmの範囲であり、特に10～500重量ppmの範囲が好適である。一方、銅塩については、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンまたはその塩に対して、重量基準で0.001～1000倍の範囲が好ましい。この量が0.001倍未満では液相部及び気相凝縮部の両方に対する重合防止効果が十分に発揮されず、本発明の目的が達せられない。また、1000倍を超えるとその量の割には効果の向上がみられず、むしろ経済的に不利となる上、その他の不都合が生じるおそれがある。液相部及び気相凝縮部の両方に対する重合防止効果、経済性などの面から、この銅塩のより好ましい量は、N-ニトロソフェニルヒド

ロキシルアミンまたはその塩に対して、重量基準で0.01～1000倍の範囲であり、特に0.1～10倍の範囲が好適である。さらに、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン（またはその塩）-銅錯体の形態で共存させる場合、この錯体濃度は、液相部及び気相凝縮部の両方に対する重合防止効果、経済性などの面から、ビニル化合物に対して、好ましくは1重量ppm～10重量%、より好ましくは5～5000重量ppm、特に好ましくは10～2000重量ppmの範囲である。

【0012】本発明の方法においては、本発明の目的が損なわれない範囲で、所望に応じ、他の公知の重合防止剤、例えばハイドロキノン、メトキノン、p-tert-ブチルカテコール、tert-ブチルハイドロキノン、フェノチアジンなどを共存させることができる。本発明の方法は、ビニル化合物の重合防止に適用されるものであり、その適用態様については特に制限はなく、例えばビニル化合物をタンクなどに貯蔵する場合やビニル化合物の製造プロセスなどに適用することができるが、これらの中でビニル化合物の製造プロセス、好ましくは蒸留工程に適用するのが有利である。特に、アクリル酸やメタクリル酸の蒸留工程において、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンまたはその塩とジブチルジチオカルバミン酸銅を共存させる場合、液相部と気相凝縮部の両方に対して、アクリル酸やメタクリル酸の重合を効果的に防止し、その製造プロセスを長期間にわたり、安定して運転することができる。

【0013】本発明の方法においては、前記N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンまたはその塩及び銅塩を含むビニル化合物の処理温度は、ビニル化合物の種類により異なるが、通常0～200℃、好ましくは50～1

40℃の範囲である。また、処理圧力については特に制限されず、減圧及び加圧のいずれでもよく、通常0～10MPa、好ましくは0.5～5MPaの範囲である。

【0014】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例1

アクリル酸300gに、重合防止剤Iとしてジブチルジチオカルバミン酸銅0.03gを添加して室温で溶解したのち、重合防止剤IIとしてN-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン0.03gを添加して室温で溶解した。次に、この液を500ミリリットルフラスコに仕込み、径2.54cm、高さ30cmのカラムに径5mmのガラスビーズを充填したものをフラスコに取り付けて、90℃、110Torrの条件で還流を行った。なお、この際、液中に窒素ガスを1cm³/分の割合で導入した。還流を開始してから、ガラスビーズを充填したカラムがポリマーの生成によって閉塞するまでの時間を計測した。結果を第1表に示す。なお、この際、液相部での重合はみられなかった。

実施例2～4及び比較例1～9

第1表に示す種類と量の重合防止剤及び導入ガスを用いた以外は、実施例1と同様に実施して、ガラスビーズを充填したカラムがポリマーの生成によって閉塞するまでの時間を計測するとともに、液相部での重合の有無を確認した。その結果を第1表に示す。

【0015】

【表1】

第1表

	重合防止剤 I		重合防止剤 II		導入ガス	
	種類	量 (重量ppm)	種類	量 (重量ppm)	種類	量 (cc/分)
実施例1	CuDTC	100	NPH	100	N ₂	1
実施例2	CuDTC	100	NPH	10	N ₂	1
実施例3	CuDTC	100	NPH	5	N ₂	1
実施例4	酢酸銅	40	NPH	10	N ₂	1
比較例1	CuDTC	100	—	—	N ₂	1
比較例2	CuDTC	100	MQ	100	N ₂	1
比較例3	CuDTC	100	CuDTC	100	N ₂	1
比較例4	CuDTC	100	HQ	100	N ₂	1
比較例5	CuDTC	100	—	—	Air	1
比較例6	—	—	HQ	100	Air	1
比較例7	HQ	1000	NPH	10	Air	5
比較例8	HQ	1000	NPH	100	Air	5
比較例9	酢酸マンガソ	100	NPH	100	N ₂	1

【0016】(注)

CuDTC：ジブチルジチオカルバミン酸銅

NPH：N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン

HQ：ハイドロキノン

MQ：メトキノン

酢酸マンガソ：4水和物である

重量ppm: アクリル酸に対する値

【0017】

【表2】

第 1 表 - 2

	結 果	
	ポリマーによるカラム 閉塞時間	液相部の 重合の有無
実施例1	> 480	なし
実施例2	300	なし
実施例3	255	なし
実施例4	> 480	なし
比較例1	55	なし
比較例2	160	なし
比較例3	55	なし
比較例4	70	なし
比較例5	45	なし
比較例6	25 (液相部が重合)	あり
比較例7	55	なし
比較例8	85	なし
比較例9	45 (液相部が重合)	あり

【0018】

【発明の効果】本発明によれば、ビニル化合物、特にアクリル酸やメタクリル酸の製造プロセスにおける蒸留工程において、液相部及び気相凝縮部の両方に対し、その重合を効果的に抑制して、長時間の安定な連続運転が可能である。

【手続補正書】

【提出日】平成7年10月6日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】(注)

CuDTC: ジブチルジチオカルバミン酸銅

NPH: N-ニトロソフェニルヒドロキシシアミンのアンモニウム塩

HQ: ハイドロキノン

MQ: メトキノン

酢酸マンガンの4水和物である

重量ppm: アクリル酸に対する値